

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-228566

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月24日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 7 D 317/26

識別記号

F I

C 0 7 D 317/26

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-50009

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月17日

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 田中 康隆

広島県大竹市玖波4-13-5

(72) 発明者 嶋田 義一

広島県広島市佐伯区河内南2-31-10

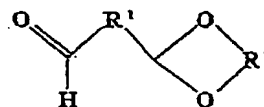
(74) 代理人 弁理士 三浦 良和

(54) 【発明の名称】 ジアルデヒドモノアセタールの製造方法

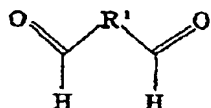
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ジアルデヒド(I)とジオール(II)から、ジアルデヒドモノアセタール(III)を効率よく製造する方法を提供する。

【解決手段】 ジアルデヒド(I)とジオール(II)からジアルデヒドモノアセタール(III)を製造する方法において、第1段階として、ジアルデヒド(I)と、モル比でその2倍以上のジオール(II)とを反応させてジアルデヒドビスアセタール(IV)を得、次いで第2段階として、該ジアルデヒドビスアセタール(IV)とジアルデヒド(I)とを反応させることを特徴とするジアルデヒドモノアセタール(III)の製造方法。



(III)



(I)

(式中、R<sup>1</sup> は炭化水素残基を示す。)

HO-R<sup>2</sup>-OH (II)

(式中、R<sup>2</sup> は炭化水素残基を示す。)

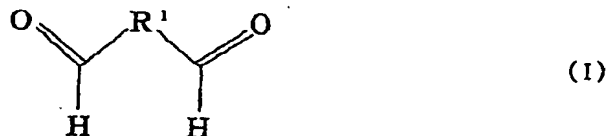
BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジアルデヒド(I)とジオール(II)からジアルデヒドモノアセタール(III)を製造する方法において、第1段階として、ジアルデヒド(I)と、モル比でその2倍以上のジオール(II)とを反応させてジアルデヒド

ビスアセタール(IV)を得、次いで第2段階として、該ジアルデヒドビスアセタール(IV)とジアルデヒド(I)とを反応させることを特徴とするジアルデヒドモノアセタール(III)の製造方法。

【化1】



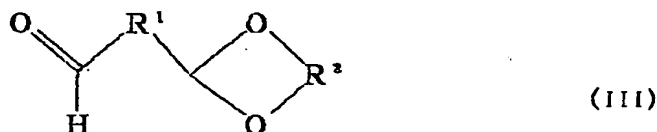
(ここに、R¹ は炭化水素残基を示す。)

【化2】



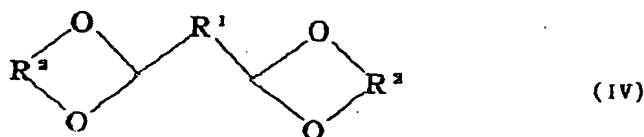
(ここに、R² は炭化水素残基を示す。)

【化3】



(ここにR¹ 及びR² は、それぞれ(I)及び(II)式のR¹ 及びR² と同じ。)

【化4】



(ここにR¹ 及びR² は、それぞれ(I)及び(II)式のR¹ 及びR² と同じ。)

【請求項2】 第1段階及び又は第2段階の反応を酸触媒の存在下に行う請求項1記載のジアルデヒドモノアセタール(III)の製造方法。

【請求項3】 ジアルデヒドビスアセタール(IV)との反応に使用されるジアルデヒド(I)が無水のジアルデヒドである請求項1記載のジアルデヒドモノアセタール(III)の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ジアルデヒドモノアセタールの製造方法に関する。更に詳しくは、ジアルデヒドモノアセタールを、ジアルデヒドとジオールから直接得る方法に代え、一旦中間体のジアルデヒドビスアセタールを製造する第1段階と、得られたジアルデヒドビスアセタールを用いてジアルデヒドモノアセタールを製造する第2段階とからなる方法に関するものである。

【0002】

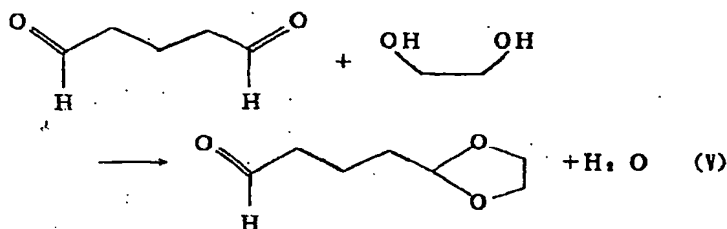
【従来の技術】一般にジアルデヒドモノアセタールは、ホルミル基が容易にアミノ基、水酸基、カルボキシル

基、アミノカルボキシル基等に転換可能であり、しかもアセタール基は中性ないし塩基性条件下では極めて安定であり、かつ酸性条件下では容易にホルミル基に転換可能である性質を有するため、これらの性質を利用して両末端に異なる官能基を容易に導入出来ることから、特に医薬、農薬等の製造における中間体として利用できる重要な化合物である。

【0003】このジアルデヒドモノアセタールの工業的な製造方法としては、従来幾つかの方法が提示されているが、原料が市販の工業用化学品として安価かつ入手容易なものが好ましいため、ジアルデヒドとジオールとの反応により、直接製造する方法が最も有利と考えられてきた。この直接製造する方法の一例としては反応式(IV)、即ち、ジアルデヒドとしてグルタルアルデヒドを、ジオールとしてエチレングリコールをそれぞれ使用してグルタルアルデヒドモノアセタールを製造する反応式を挙げることができる。

【0004】

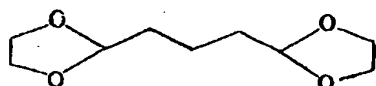
【化5】



【0005】上記反応式で見ると、グルタルアルデヒドモノアセタールは容易に製造出来るように思われるが、現実には高収率でグルタルアルデヒドモノアセタールを得ることは困難である。その理由は上記の反応は平衡反応であり、しかもグルタルアルデヒドモノアセタールは同時に副生成する、又はグルタルアルデヒドとの副反応で生成するグルタルアルデヒドビスアセタール(VI)とも化学平衡関係にあるためである。

【0006】

【化6】



(VI)

【0007】したがって、上記反応工程を採る限り、グルタルアルデヒド、グルタルアルデヒドモノアセタール、グルタルアルデヒドビスアセタール、エチレングリコール及び水の5成分を含む反応粗液から蒸留操作によりグルタルアルデヒドモノアセタールを単離しなければならないという煩雑さの他に、上記蒸留操作に際し、通常、最も低沸点である水が系外に抜けるに従って、グルタルアルデヒドビスアセタールが増加しやすいため、原料グルタルアルデヒドに対する目的物のグルタルアルデヒドモノアセタールの収率は高々20%程度しか得られないという問題があった。この事実は後記の比較例1の説明からも明らかである。

【0008】この蒸留工程でのグルタルアルデヒドビスアセタールの生成反応は、グルタルアルデヒドとエチレングリコールの反応工程において使用されることのある酸触媒を除去（固体触媒の使用の場合）ないし中和（均一系触媒の使用の場合）しても完全に避けることはできないことは、後記の比較例1の説明からも明らかである。

【0009】この蒸留工程でのグルタルアルデヒドビスアセタールの生成反応問題を避ける方法として、特公昭51-4211号公報は大過剰のグルタルアルデヒドにエチレ

ングリコールを少量ずつ滴下しながら同時に、発生する水を系外に抜取る反応方法を開示しているが、グルタルアルデヒドビスアセタールの生成速度はグルタルアルデヒドモノアセタール生成速度よりもむしろ大きいことから、グルタルアルデヒドビスアセタールの生成を抑えながら適度な速度で水を系外に除去する、工程条件の極めて微妙な制御を要し、工業的に実施することは実質上困難である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明はジアルデヒドとジオールから、医薬、農薬等の製造中間体として有用なジアルデヒドモノアセタールを効率よく製造する方法を見出すことにある。

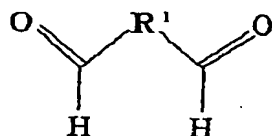
【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、ジアルデヒドにジオールをモル比で2倍以上加えた系を使用して反応させ、発生した水と過剰のジオールを蒸留により除去することではほぼ純粋なジアルデヒドビスアセタールを合成する第一段階と、得られたジアルデヒドビスアセタールと原料のジアルデヒドとを反応させ、発生した水と過剰のジオールを蒸留により除去してジアルデヒドモノアセタールを得る第二段階とを組み合わせた二段階反応法が最も確実なジアルデヒドモノアセタールの製造方法であることを見出した。

【0012】即ち、本発明の要旨は次の通りである。本発明の第一は、ジアルデヒド(I)とジオール(II)からジアルデヒドモノアセタール(III)を製造する方法において、第1段階として、ジアルデヒド(I)と、モル比でその2倍以上のジオール(II)とを反応させてジアルデヒドビスアセタール(IV)を得、次いで第2段階として、該ジアルデヒドビスアセタール(IV)とジアルデヒド(I)とを反応させることを特徴とするジアルデヒドモノアセタール(III)の製造方法である。

【0013】

【化7】



(I)

(ここに、 $\text{R}^1$  は炭化水素残基を示す。)

【0014】

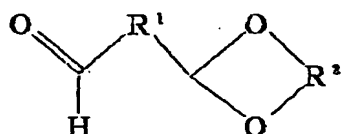


【化8】

(II)

(ここに、 $\text{R}^2$ は炭化水素残基を示す。)

【0015】

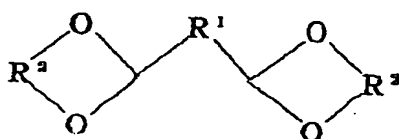


【化9】

(III)

(ここに $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は、それぞれ(I)及び(II)式の $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ と同じ。)

【0016】



【化10】

(IV)

(ここに $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は、それぞれ(I)及び(II)式の $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ と同じ。)

【0017】また本発明の第二は、第1段階及び又は第2段階の反応を酸触媒の存在下に行う前記第一のジアルデヒドモノアセタール(III)の製造方法である。さらに本発明の第三は、ジアルデヒドビスアセタール(IV)との反応に使用されるジアルデヒド(I)が無水のジアルデヒドである前記第一のジアルデヒドモノアセタール(III)の製造方法である。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の内容を詳細に説明する。本発明に係る製造方法に適用できるジアルデヒド(I)の具体例としては、グルタルアルデヒド、マロンジアルデヒド、スクシンジアルデヒド、 $\beta$ -メチルグルタルアルデヒド、アジピンジアルデヒド、マレインジアルデヒド、テレフタルアルデヒド等の脂肪族、芳香族のジアルデヒドを挙げることができる。なお、一般にこれらのジアルデヒド類は水を含まない高純度のものは容易に多量体を形成するため、長期保存が困難なことから、市販されているものは一般に50重量%以下の水溶液の形となっている。

【0019】ジアルデヒド(I)中の水の存在は、第一段階のジオール(II)との反応によるジアルデヒドビスアセタール(IV)の合成においては特に問題にはならないが、好ましくは後記の第二段階のジアルデヒドと同様に実質的に無水であることが好ましい。第二段階のジアルデヒドビスアセタール(IV)とジアルデヒド(I)との反応においては、化学平衡上、ジアルデヒドモノアセタール(II)の生成を阻害するため、ジオール(II)との反応に先立ち、ジアルデヒド(I)中の水はできる限り除去して置くことが望ましい。

【0020】この水の除去にはモレキュラーシーブ、硫

酸カルシウム等の脱水剤が好ましく使用されるが、ナトリウム、生石灰等の塩基性の脱水剤はジアルデヒドを重合させるため使用出来ない。このように特定の脱水剤の使用によって水の除去は可能であるが、一般には蒸留による方法が経済的である。

【0021】水を可及的に除去した、すなわち実質的に無水の高純度のジアルデヒド(I)は、前記のように多量体化して固化する傾向があるが、この固化はかなり緩慢に進行するものであり、通常、数日間は流動性が保持されるので、固化する以前に他方の原料であるジアルデヒドビスアセタール(IV)と混合してしまえば、多量化して固体とはならず、常に液体として取扱えるため、工業的にも、特に問題なく使用出来る。

【0022】本発明に使用されるジオール(II)の具体例としては、エチレングリコール、1,2-アロピレングリコール、1,3-アロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、カテコール、グリセリン、ペンタエリスリトール等の脂肪族、芳香族ジオールが挙げられるが、中でも、沸点から見て目的物との蒸留分離が容易である点、安価に入手可能である点、適度のアセタール化の容易さと、ホルミル基への戻し易さを兼備している点から、エチレングリコール及び1,2-アロピレングリコールが特に好ましく使用される。

【0023】次に、本発明において合成中間体としての役割を持つジアルデヒドビスアセタール(IV)の合成法につき説明する。ジアルデヒドビスアセタール(IV)はジアルデヒド(I)とジオール(II)から合成される。ジアルデヒド(I)は前記のように一般に水溶液として市販されており、本発明に言う第1段階のジアルデヒドビスアセタール(IV)の合成においては水溶液のままでも差支えな

い。なお、この第1段階の反応は、通常無溶媒で実施できるが、ヘキサン、ヘプタン、トルエン等の有機溶媒を使用する事も可能である。第2段階で使用されるジアルデヒド中の水分については後述する。

【0024】第1段階の反応において仕込むジアルデヒド(I)に対するジオール(II)のモル比は、化学量論的には前者の1に対して2であるが、反応が平衡反応である点を考慮すれば、ジオール(II)を2よりも過剰とした方が有利であり、通常は2.1~4.0、より好ましくは2.2~3.0のモル比で実施される。2.1未満ではジアルデヒドビスアセタール(IV)への転換が不十分になる場合があり、逆に4.0を超えてもジアルデヒドビスアセタール(IV)の収率はさほど向上しないばかりか、蒸留により除去すべきジオール(II)が増加し、必要なエネルギーの増大を招きかねない。これらの点を考慮すればジオールをモル比で2.2~3.0の範囲で供給することが最も好ましい。

【0025】また、第1段階の反応は無触媒でも進行するが、充分な反応速度は得られないため工業的には酸触媒の使用が有利である。酸触媒としては、硫酸、塩酸、リン酸、酢酸、パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の一般的な酸の他、各種の陽イオン交換樹脂、シリカアルミナ、ゼオライト、活性白土等の固体酸も使用でき、中でもスルホン酸型陽イオン交換樹脂が、適度な酸強度と反応後の処理の容易さの点から特に好適である。

【0026】上記触媒の使用量については、当然使用する酸の種類により異なるが、通常のスルホン酸型陽イオン交換樹脂を使用する場合の例を挙げれば、反応溶液の0.1~10wt.%の範囲で使用するのが好ましい結果を与える。0.1wt.%未満では実用上充分な反応速度が得られないことが多く、逆に10wt.%を超えて使用した場合は、触媒分離の負荷が増える傾向が見られる。

【0027】第1段階の反応は、通常20~200℃、より好ましくは30~150℃の反応温度℃で実施するのが好ましい。20℃未満では実用上充分な反応速度が得られないことが多く、又逆に200℃を超える温度では重合物等の副生が増加し易い傾向にある。

【0028】第1段階の反応様式としては、回分式、連続式いずれの方法でも実施可能である。また、ジアルデヒド(I)がジアルデヒドビスアセタール(IV)に転化して発生する水を反応と同時に系外に抜取る、所謂反応蒸留方式を採用することも出来る。もっともこの方式に代え、反応と、蒸留による水の除去を別々の装置で行なったとしても、蒸留工程での缶液中では水の系外留出に伴いジアルデヒド(I)からジアルデヒドビスアセタール(IV)への反応が進行するため、特に意図せずとも上記反応蒸留方式で反応させていることになる。従って、反応後の反応液中の触媒を除去ないし中和して後蒸留に付すことは不利ではないかと考えられるが、固体触媒を使用し、しかも装置上の制約から触媒を濾過等により除去す

る必要がある場合でも、前記同様に蒸留時に、速度は遅いが反応は進行するため、通常のバッチ蒸留のように数時間以上の蒸留時間をとる場合には、特に問題とならない。但し、連続蒸留におけるように、蒸留工程での液の滞留時間が短い場合には、系中に酸触媒を存在させた方が有利である。

【0029】反応後に蒸留を行う場合は、水、ジオール(II)、ジアルデヒドビスアセタール(IV)が分離できる条件を採用すればよいが、ジオール(II)を再使用する必要が無い場合には水とジオール(II)は分離せずに廃棄しても良い。またジアルデヒドビスアセタール(IV)は留出させて単離する必要は無く、缶出液の形で次の反応に使用可能である。

【0030】本発明に係る第2段階では、上記の第1段階で得られたジアルデヒドビスアセタール(IV)と原料のジアルデヒド(I)とを反応させるが、第1段階で 사용되는場合と異なり、この反応に使用するジアルデヒド(I)に共存する水分は、系中に共存するジアルデヒドビスアセタール(IV)と反応することにより、ジオール(II)を遊離させ、結果的に蒸留工程において、ジアルデヒドモノアセタール(III)とジオール(II)との反応を生起することでジアルデヒドモノアセタール(III)の収率を低下させることになる。従って水分濃度は低いほど、ジアルデヒドモノアセタール(III)の収率上は有利である。

【0031】本発明において使用されるジアルデヒド(I)は、通常水より高沸点のものであるから、蒸留操作においては水を低沸点物として系外に除去した後、ジアルデヒド(I)は缶出液として容易に得ることが出来る。ジアルデヒド(I)中に残る水分濃度は前記のごとく可能な限り低いことが好ましいが、必ずしも完全に無水状態にする必要は無く、10重量%以下が好ましい。しかし、数%程度以下にしておくことがより好ましい。この程度にして置くことにより、第2段階での反応において問題無く使用可能である。

【0032】なお、ここで留意すべきは、水分を除去した高純度のジアルデヒド(I)は、前述のように、多量体化して固化する性質を有する点である。ジアルデヒド(I)の多量体はその単量体と同様にジアルデヒドビスアセタール(IV)と反応し、ジアルデヒドモノアセタール(III)を与えるため、反応上の問題はないが、一旦固化してしまうと工業的にはハンドリング上の問題が生ずる。しかし、幸い、ジアルデヒド(I)の多量体化は通常かなり緩慢で、数日間は流動性が保持されるから、水分を除去したジアルデヒド(I)は速やかに第2段階での反応相手であるジアルデヒドビスアセタール(IV)と混合しておくことによりこのハンドリング上の問題は回避できる。

【0033】以下、第2段階のジアルデヒド(I)とジアルデヒドビスアセタール(IV)との反応条件につき説明する。反応槽に仕込むジアルデヒドビスアセタール(IV)に対するジアルデヒド(I)のモル比は、ジアルデヒドモノ

アセタール(III)の合成上、化学量論比である1.0付近が最も効率的であるが、特に回分法で反応蒸留方式の製造を行なう場合、初回反応の仕込みはジアルデヒド(I)に対して大過剰のジアルデヒドビスアセタール(IV)を加え、ジアルデヒドモノアセタール(III)を留出させた後、缶に残ったジアルデヒドビスアセタール(IV)にジアルデヒド(I)を追加して反応を継続する方法も効率的である。

【0034】上記第2段階の反応は通常無溶媒で実施できるが、ヘキサン、ヘプタン、トルエン等の溶媒を使用することも可能である。また、本反応は無触媒でも進行するが、十分な反応速度は得られないため工業的には酸触媒の使用が有利である。酸触媒としては、硫酸、塩酸、燐酸、酢酸、パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の一般的な酸の他、各種の陽イオン交換樹脂、シリカアルミナ、ゼオライト、活性白土等の固体酸も使用でき、中でもスルホン酸型陽イオン交換樹脂が、適度な酸強度と反応後の処理の容易さから特に好適である。

【0035】上記触媒の使用量については、当然使用する酸の種類により異なるが、通常のスルホン酸型陽イオン交換樹脂を使用する場合の例を挙げれば、反応溶液の0.1~10wt.%の範囲で使用するのが好ましい結果を与える。0.1wt.%未満では実用上十分な反応速度が得られないことが多い。また、逆に10wt.%を超える場合は触媒分離の負荷が増え、実質上の利点が少なくなる可能性がある。

【0036】反応温度は、通常20~200℃、より好ましくは30~150℃である。反応温度が20℃未満では実用上十分な反応速度が得られない場合があり、逆に200℃を超える場合は重合物等の副生が増加しやすい傾向にある。30~150℃の範囲内では常に十分な反応が進行する。

【0037】第2段階の反応様式としては、回分式、連続式いずれの方法でも実施可能である。また、先に記したように、蒸留装置の缶液に触媒を共存させ、生成物を留出させながら反応させる、所謂反応蒸留方式を採用することも出来る。また、この第2段階における反応は平衡反応であるから、反応に仕込まれたジアルデヒド(I)とジアルデヒドビスアセタール(IV)は、それぞれ100%はジアルデヒドモノアセタール(III)には転化しないが、反応後に残されたジアルデヒド(I)とジアルデヒドビスアセタール(IV)は再度反応原料として利用出来ることは言うまでもない。

【0038】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明する。

【実施例1】温度計、還流コンデンサー及び攪拌機を備えた三つ口フラスコに50wt.%グルタルアルデヒド水溶液1000g、エチレングリコール744g、陽イオン交換樹脂(オルガノ社製アンバーライトIR-12

4、酸型)30gを入れ、攪拌しながらオイルバスにより加熱して反応液温を90℃とし、そのまま3時間保持した。冷却後の反応粗液より陽イオン交換樹脂を汜別した汜液を、10段オルダーショウ型蒸留塔の缶に仕込み、缶温80~160℃、減圧度300~30Torrで蒸留し、水および少量のエチレングリコールを留出させた。缶残液(A液と呼ぶ)1089g中にはグルタルアルデヒドビスアセタールが899g含まれていた(含有量の分析はガスクロマトグラフィーによる。以下同様)。10段オルダーショウ型蒸留塔の缶に50wt.%グルタルアルデヒド水溶液1000gを仕込み、缶温130℃、減圧度400Torrで水および29gのグルタルアルデヒドを留出させた。得られた缶残液(B液と呼ぶ)469gに含まれるグルタルアルデヒドは459gで、水分濃度は0.1wt.%以下であった。温度計、還流コンデンサー及び攪拌機を備えた、三つ口フラスコに、上記で得られたA液1080g、B液465g及び陽イオン交換樹脂(オルガノ社製アンバーライトIR-124、酸型)26gを入れ、攪拌しながらオイルバスにより加熱して反応液温を90℃とし、そのまま3時間保持した。冷却後の反応粗液より陽イオン交換樹脂を汜別した汜液を、10段オルダーショウ型蒸留塔の缶に仕込み、減圧蒸留すると、95~105℃/30Torrでグルタルアルデヒドを82.2wt.%の濃度で含む留分237gが得られ、引続き119~122℃/30Torrでグルタルアルデヒドモノアセタールを94.5wt.%の濃度で含む製品留分674gが得られた。缶残液628g中のグルタルアルデヒドビスアセタールの濃度は73.9wt.%であった。本実施例の反応に原料として使用したグルタルアルデヒドを基準とした、製品留分中に得られたグルタルアルデヒドモノアセタールの収率は44モル%であった。

【0039】〔比較例1〕温度計、還流コンデンサー及び攪拌機を備えた三つ口フラスコに50wt.%グルタルアルデヒド水溶液2000g、エチレングリコール620g、陽イオン交換樹脂(オルガノ社製アンバーライトIR-124、酸型)45gを入れ、攪拌しながらオイルバスにより加熱して反応液温を90℃とし、そのまま3時間保持した。冷却後の反応粗液より陽イオン交換樹脂を汜別した汜液を、10段オルダーショウ型蒸留塔の缶に仕込み、缶温80~160℃、減圧度300~30Torrで蒸留し、水とグルタルアルデヒドからなる留出液(グルタルアルデヒド濃度26.4%)1560gを得た。引続き、缶温173℃、減圧度30Torrでグルタルアルデヒドモノアセタールを88.5wt.%の濃度で含む製品留分179gを得た。缶残液875g中にはグルタルアルデヒドモノアセタールが21g、グルタルアルデヒドビスアセタールが757g含まれていた。本比較例で原料として使用したグルタルアルデヒドを基準とした、製品留分中に得られたグルタルアルデヒドモノアセ

タールの収率は11モル%であった。

【0040】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明に係

る第1段階及び第2段階の反応工程をとることにより、工業的に確実かつ有利にジアルデヒドモノアセタール(I II)を製造することが可能となった。

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-228566

(43)Date of publication of application : 24.08.1999

(51)Int.Cl.

C07D317/26

(21)Application number : 10-050009

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 17.02.1998

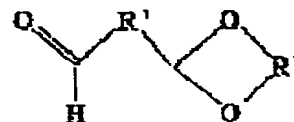
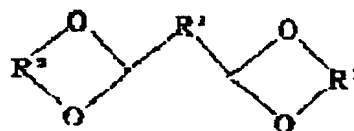
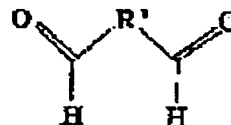
(72)Inventor : TANAKA YASUTAKA  
SHIMADA GIICHI

## (54) PRODUCTION OF DIALDEHYDE MONOACETAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently obtain the subject compound that is useful as a synthetic intermediate for medicines and agricultural chemicals by reaction between a dialdehyde and a diol at a specific ratio followed by the reaction of the resultant dialdehyde bisacetal with the dialdehyde.

SOLUTION: In the first step, (A) a dialdehyde of formula I (R<sup>1</sup> is a hydrocarbon residual group), for example, glutaraldehyde or the like, is allowed to react with a double or more molar amount, based on the component (A), of a diol of the formula: HO-R<sup>2</sup>-OH (R<sup>2</sup> is a hydrocarbon residual group), for example, ethylene glycol preferably in the presence of an acid catalyst such as a cationic ion-exchange resin or the like, preferably at 30-150°C to form (C) a dialdehyde bisacetal of formula II, for example, glutaraldehyde bisacetal. In the second step, the product (C) is allowed to react with anhydrous component A preferably in the presence of the same catalyst as in the first step at the same reaction temperature as in the first step to give the objective compound of formula III.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office



Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

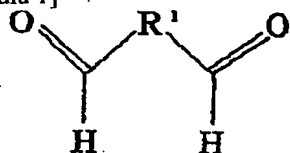
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the technique of manufacturing a dialdehyde monochrome acetal (III) from a dialdehyde (I) and a diol (II) As the 1st phase, the twice [ more than ] as many diol (II) as this is made to react by the mole ratio with a dialdehyde (I), and a dialdehyde screw acetal (IV) is obtained. subsequently as the 2nd phase The manufacture technique of the dialdehyde monochrome acetal (III) characterized by making this dialdehyde screw acetal (IV) and a dialdehyde (I) react.

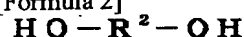
[Formula 1]



(I)

(ここに、R¹ は炭化水素残基を示す。)

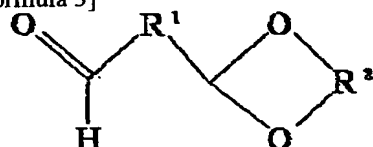
[Formula 2]



(II)

(ここに、R² は炭化水素残基を示す。)

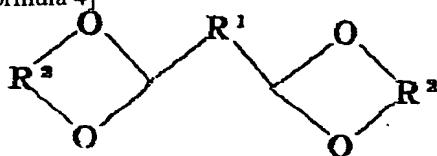
[Formula 3]



(III)

(ここにR¹ 及びR² は、それぞれ(I)及び(II)式のR¹ 及びR² と同じ。)

[Formula 4]



(IV)

(ここにR¹ 及びR² は、それぞれ(I)及び(II)式のR¹ 及びR² と同じ。)

[Claim 2] the 1st phase -- and -- or the manufacture technique of the dialdehyde monochrome acetal (III) according to claim 1 which reacts the 2nd phase to the bottom of presence of an acid catalyst

[Claim 3] The manufacture technique of a dialdehyde monochrome acetal (III) according to claim 1 that the dialdehyde (I) used for the reaction with a dialdehyde screw acetal (IV) is an anhydrous dialdehyde.

[Translation done.]

## NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the manufacture technique of a dialdehyde monochrome acetal. Furthermore, a dialdehyde monochrome acetal is replaced with the technique of acquiring from a dialdehyde and a diol directly in detail, and it is related with the technique of consisting of the 1st phase of once manufacturing the dialdehyde screw acetal of the intermediate field, and the 2nd phase of manufacturing a dialdehyde monochrome acetal using the obtained dialdehyde screw acetal.

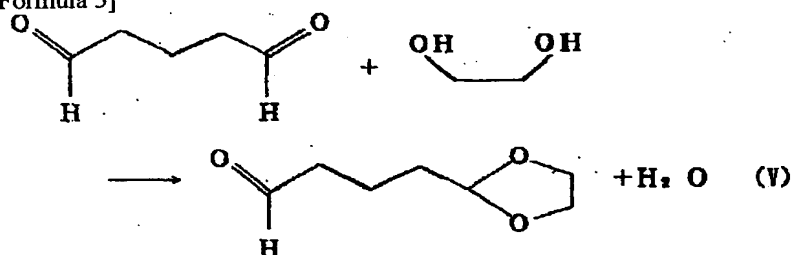
[0002]

[Description of the Prior Art] It is the important compound which can be used as intermediate field [ especially in a manufacture of the physic, a pesticide, etc. from the ability of the functional group which a formyl machine can generally convert a dialdehyde monochrome acetal into an amino-group, hydroxyl-group, carboxyl group, and amino carboxyl group etc. easily, and is different in both ends, using these properties since are, and it carries out, and is very stable under the basic condition and it has a property convertible into a formyl machine easily under an acid condition to be introduced easily ].

[0003] although the technique of conventional some is shown as the industrial manufacture technique of this dialdehyde monochrome acetal -- that a raw material is cheap as a commercial industrial-use chemistry article, and an acquisition -- since an easy thing is desirable, the technique of manufacturing directly has been considered to be the most advantageous by the reaction of a dialdehyde and a diol As an example of the technique of manufacturing directly [ this ], it is a reaction formula (V). That is, the reaction formula which uses a glutaraldehyde as a dialdehyde, uses ethylene glycol as a diol, respectively, and manufactures a glutaraldehyde monochrome acetal can be held.

[0004]

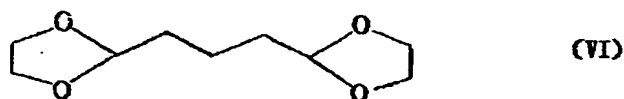
[Formula 5]



[0005] Although it is thought that a glutaraldehyde monochrome acetal can be manufactured easily as long as it sees by the above-mentioned reaction formula, it is difficult to obtain a glutaraldehyde monochrome acetal by the high yield actually. The reaction of the above [ the ground ] is static reaction, and, moreover, a glutaraldehyde monochrome acetal is because it subgenerates simultaneously or the glutaraldehyde screw acetal (VI) generated by the side reaction with a glutaraldehyde is in a chemical equilibrium relation.

[0006]

[Formula 6]



[0007] As long as the above-mentioned reaction process is taken, therefore, a glutaraldehyde, a glutaraldehyde monochrome acetal, Besides the complicatedness that a glutaraldehyde monochrome acetal must be isolated from the reaction rough liquid containing a glutaraldehyde screw acetal, ethylene glycol, and five components of water by distillation operation Since it is easy to increase a glutaraldehyde screw acetal as the water which is the low boiling point most usually falls out out of a system in case of the above-mentioned distillation operation, The yield of the glutaraldehyde monochrome acetal of the specified substance to a raw material glutaraldehyde had the problem that it was obtained only at most about 20%. This fact is obvious also from the explanation of the after-mentioned example 1 of a comparison.

[0008] The generation reaction of the glutaraldehyde screw acetal in this distillation process completely unavoidable even if it removes or (in the case of use of a solid-state catalyst) neutralizes the acid catalyst by which have been used in the reaction process of a glutaraldehyde and ethylene glycol (in the case of use of a homogeneous-system catalyst) is clear also from the explanation of the after-mentioned example 1 of a comparison.

[0009] Although the reaction technique which samples the generated water out of a system is simultaneously indicated as technique of avoiding the generation reaction problem of the glutaraldehyde screw acetal in this distillation process while JP,51-4211,B trickles ethylene glycol into the glutaraldehyde of an overlarge small quantity every From a large thing, rather the generation rate of a glutaraldehyde screw acetal rather than a glutaraldehyde monochrome acetal generation rate The parenchyma top is difficult for requiring a very delicate control of the process conditions which remove water out of a system at a moderate speed, suppressing generation of a glutaraldehyde screw acetal, and carrying out industrially.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, this invention is to find out the technique of manufacturing efficiently a dialdehyde monochrome acetal useful as manufacture intermediate fields, such as the physic and a pesticide, from a dialdehyde and a diol.

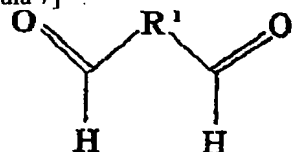
[0011]

[Means for Solving the Problem] this invention person etc. makes a diol react to a dialdehyde by the mole ratio using the system added more than twice, as a result of repeating a research zealously that the above-mentioned technical problem should be solved. The first phase which compounds an almost pure dialdehyde screw acetal by removing the generated water and a superfluous diol by distillation, The obtained dialdehyde screw acetal and the dialdehyde of a raw material are made to react. The 2 staircase-reaction method which combined the second phase of distillation having removed the generated water and a superfluous diol and obtaining a dialdehyde monochrome acetal found out that it was the manufacture technique of the most positive dialdehyde monochrome acetal.

[0012] That is, the summary of this invention is as follows. In the technique of manufacturing a dialdehyde monochrome acetal (III) from a dialdehyde (I) and a diol (II) the first of this invention As the 1st phase, the twice [ more than ] as many diol (II) as this is made to react by the mole ratio with a dialdehyde (I), and a dialdehyde screw acetal (IV) is obtained. subsequently as the 2nd phase It is the manufacture technique of the dialdehyde monochrome acetal (III) characterized by making this dialdehyde screw acetal (IV) and a dialdehyde (I) react.

[0013]

[Formula 7]



(I)

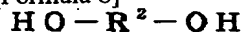
^

(ここに、 $R^1$  は炭化水素残基を示す。)

,

[0014]

[Formula 8]



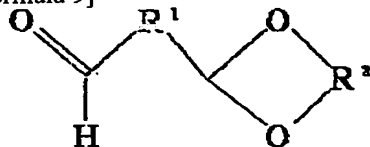
(II)

2

(ここに、 $R^2$  は炭化水素残基を示す。)

[0015]

[Formula 9]

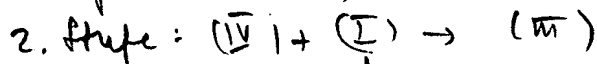
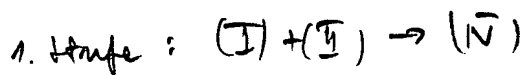


(III)

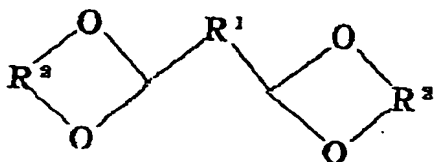
(ここに $R^1$  及び $R^2$  は、それぞれ(I)及び(II)式の $R^1$  及び $R^2$  と同じ。)

[0016]

[Formula 10]



in dieser Stufe Wasserfrei



(IV)

(ここにR<sup>1</sup> 及びR<sup>2</sup> は、それぞれ(I)及び(II)式のR<sup>1</sup> 及びR<sup>2</sup> と同じ。)

[0017] moreover, the second of this invention -- the 1st phase -- and -- or it is the manufacture technique of the dialdehyde monochrome acetal (III) the above first which reacts the 2nd phase to the bottom of presence of an acid catalyst Furthermore, the third of this invention is the manufacture technique of the dialdehyde monochrome acetal (III) the above first that the dialdehyde (I) used for the reaction with a dialdehyde screw acetal (IV) is an anhydrous dialdehyde.

[0018]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, the content of this invention is explained in detail. A dialdehyde aliphatic [ a glutaraldehyde, a malondialdehyde, succindialdehyde, beta-methyl glutaraldehyde, a horse mackerel pin dialdehyde, a mallein dialdehyde, a terephthal aldehyde, etc. ] and aromatic as an example of a dialdehyde (I) applicable to the manufacture technique concerning this invention can be mentioned. In addition, in order that the thing of the high grade in which these dialdehydes do not contain water may form a polymer easily, generally the long-term store is marketed from the difficult thing with the type of 50 or less % of the weight of the aqueous solution.

[0019] Although presence of the water in a dialdehyde (I) does not become a problem especially in synthesis of the dialdehyde screw acetal (IV) by the reaction with the diol (II) of the first phase, it is desirable that it is substantially anhydrous like the dialdehyde of the second desirable after-mentioned phase. In the reaction of the dialdehyde screw acetal (IV) of the second phase, and a dialdehyde (I), on chemical equilibrium, in order to check generation of a dialdehyde monochrome acetal (III), the reaction with a diol (II) is preceded and, as for the water in a dialdehyde (I), it is desirable to remove as much as possible and to place.

[0020] Although dehydrating agents, such as a molecular sieve and a calcium sulfate, are preferably used for elimination of this water, since the polymerization of the dialdehyde is carried out, basic dehydrating agents, such as sodium and calcined lime, cannot be used. Thus, although elimination of water is possible by use of a specific dehydrating agent, generally the technique by distillation is economical.

[0021] Although there is an inclination which removed water as much as possible, namely, polymer-izes the anhydrous dialdehyde (I) of a high grade as mentioned above, and is solidified substantially Since this solidification advances quite slowly and a fluidity will usually be held during several days Since it many quantifies, and a solid-state does not become but it can be dealt with as a liquid whenever it mixes with the dialdehyde screw acetal (IV) which is the raw material of another side, before solidifying, it can be used industrial especially satisfactory.

[0022] As an example of the diol (II) used for this invention Although aliphatic series, such as ethylene glycol, 1, 2-propylene glycol, 1, 3-propylene glycol, 1, 3-butanediol, 1, 4-butanediol, a catechol, a glycerol, and a pentaerythritol, and an aromatic diol are mentioned Ethylene glycol and 1, and 2-propylene glycol is especially used preferably from the point that see from the boiling point and the distillation separation with the specified substance combines an easy point, a cheaply available point, the moderate ease of an acetalization, and the ease of returning to a formyl machine especially.

[0023] Next, it explains per synthesis method of the dialdehyde screw acetal (IV) which has a role of synthetic intermediate field in this invention. A dialdehyde screw acetal (IV) is compounded from a dialdehyde (I) and a diol (II). Generally the dialdehyde (I) is marketed as aqueous solution as mentioned above, and does not interfere in synthesis of the dialdehyde screw acetal (IV) of the 1st phase told to this invention with the aqueous solution. In addition, although the reaction of this 1st phase can usually be carried out by the non-solvent, it is also possible to use organic solvents, such as a hexane, a heptane, and toluene. About the moisture in the dialdehyde used in the 2nd phase, it mentions later.

[0024] the direction which made the diol (II) more superfluous than 2 when it took into consideration in stoichiometry the point that a reaction was static reaction, to 1 of the former, although the mole ratio of the diol (II) to the dialdehyde (I) taught in the reaction of the 1st phase was 2 -- advantageous -- usually -- 2.1-4.0 -- it carries out by the mole ratio of 2.2-3.0 more preferably Less than by 2.1, the conversion to a dialdehyde screw acetal (IV) or the diol (II) which should be removed by about [ that the yield of a dialdehyde screw acetal (IV) does not improve so much ] and distillation even if it may become inadequate and it exceeds 4.0 conversely increases, and increase of required energy may be caused. If these points are taken into consideration, it is the most desirable to supply a diol in 2.2-3.0 by the mole ratio.

[0025] Moreover, although the reaction of the 1st phase advances also with a non-catalyst, since sufficient reaction rate is not obtained, use of an acid catalyst is industrially advantageous [ reaction rate ]. As an acid catalyst, solid acids, such as various kinds of cation exchange resins besides the acid with common sulfuric acid, hydrochloric acid, phosphoric acid, acetic acid, Para toluenesulfonic acid, methanesulfonic acid, etc., a silica alumina, a zeolite, and the activated clay, can also be used, and the sulfonic-acid type cation exchange resin is suitable especially from the point of moderate acid strength and the ease of processing after a reaction especially.

[0026] About the amount of the above-mentioned catalyst used, although it changes with modalities of acid naturally used, if the example in the case of using a usual sulfonic-acid type cation exchange resin is given, the result with desirable using it in the domain of 0.1 - 10wt.% of a reaction solution will be given. 0. Reaction rate practically sufficient by under 1wt.% is not obtained in many cases, and when 10wt.% is exceeded and used conversely, the inclination that the load of a catalyst separation increases is seen.

[0027] As for the reaction of the 1st phase, it is usually desirable to carry out by reaction temperature [ of 30-150 degrees C ] \*\*

Dialdehyde

Free

U7

Kat.

Kat. - tute

Temp.

more preferably 20-200 degrees C. It is in the inclination which byproducts, such as a polymerization object, tend to increase at the temperature at which it exceeds 200 degrees C that reaction rate practically sufficient at less than 20 degrees C is not obtained mostly and conversely.

[0028] the reaction format of the 1st phase \*\*\*\*\* -- a batch process and continuous system -- it can carry out by any technique. Moreover, the so-called reaction distillation method which samples simultaneously with a reaction the water which a dialdehyde (I) converts into a dialdehyde screw acetal (IV), and generates out of a system is also employable. But though it replaces with this method and separate equipment removes a reaction and the water by distillation, since the reaction to a dialdehyde screw acetal (IV) advances from a dialdehyde (I) in connection with \*\*\*\* outside a system of water, it does not mean especially but \*\* is also made to react by the above-mentioned reaction distillation method in \*\*\*\* in a distillation process. Therefore, in the above, although a speed is slow at the time of distillation, a reaction does not pose a problem the same, even when it is necessary to use a solid-state catalyst and filtration etc. moreover needs to remove a catalyst from the constraint on equipment, although it is thought whether it is disadvantageous to remove or neutralize the catalyst in the reaction mixture after a reaction, and to give post-distillation, especially when taking hours [ several / more than ] distillation time like usual batch distillation, in order to go on. When the residence time of the liquid in a distillation process was short, made it however, more advantageous that an acid catalyst exists in a system as in continuous distillation.

[0029] Although what is necessary is just to adopt the conditions which can separate water, a diol (II), and a dialdehyde screw acetal (IV) when distilling after a reaction, when there is no need of carrying out the reuse of the diol (II), you may discard water and a diol (II), without dissociating. Moreover, there is no need of making a dialdehyde screw acetal (IV) \*\*\*\*ing and isolating, and it is usable for the following reaction in the type of a bottoms.

[0030] Although the dialdehyde (I) of the dialdehyde screw acetal (IV) obtained in the 1st above-mentioned phase and a raw material is made to react in the 2nd phase concerning this invention. Unlike the case where it is used in the 1st phase, the moisture which lives together in the dialdehyde (I) used for this reaction. By reacting with the dialdehyde screw acetal (IV) which lives together in a system. A diol (II) is separated and the yield of a dialdehyde monochrome acetal (III) is made to fall by occurring the reaction of a dialdehyde monochrome acetal (III) and a diol (II) in a distillation process as a result. Therefore, the yield top of a dialdehyde monochrome acetal (III) is so advantageous that moisture concentration is low.

[0031] After it uses water as a low boiling point object in distillation operation since the dialdehyde (I) used in this invention is the thing of the high boiling point, and it removes from the indifferent water out of a system, a dialdehyde (I) can be easily obtained as a bottoms. Although it is desirable that possible like the above it restricts and is low as for the moisture concentration which remains into a dialdehyde (I), there is no need of not necessarily changing into the anhydrous status completely, and it is desirable. [ of 10 or less % of the weight ] However, it is more desirable to make it about several percent or less. by carrying out by being alike to this extent, and placing, it is usable without the problem in the reaction in the 2nd phase.

[0032] in addition, here -- it should regard -- the dialdehyde (I) of the high grade which removed moisture is the point of having the property which polymer-izes and is solidified as mentioned above. Although there is no problem on a reaction in order for the polymer of a dialdehyde (I) to react with a dialdehyde screw acetal (IV) as well as the monomer and to give a dialdehyde monochrome acetal (III), once it solidifies, the problem on a handling will arise industrially. However, happiness and polymer-izing of a dialdehyde (I) are usually quite slow, and when the dialdehyde (I) which removed moisture is quickly mixed with the dialdehyde screw acetal (IV) which is a reactional phase hand in the 2nd phase, the problem on this handling is avoidable, since a fluidity will be held during several days.

[0033] Hereafter, it explains per [ of the dialdehyde (I) of the second phase, and a dialdehyde screw acetal (IV) ] reaction condition. Although the mole ratio of the dialdehyde (I) to the dialdehyde screw acetal (IV) taught to a reaction vessel has the 1.0 most efficient neighborhoods that are stoichiometries on synthesis of a dialdehyde monochrome acetal (III). When manufacturing a reaction distillation method especially by the batch process, the preparation of a first time reaction adds the dialdehyde screw acetal (IV) of an overlarge to a dialdehyde (I). After making a dialdehyde monochrome acetal (III) \*\*\*\*, the technique of adding a dialdehyde (I) to the dialdehyde screw acetal (IV) which remained in the can, and continuing a reaction is also efficient.

[0034] Although the reaction of the 2nd above-mentioned phase can usually be carried out by the non-solvent, it is also possible to use solvents, such as a hexane, a heptane, and toluene. Moreover, although this reaction advances also with a non-catalyst, since sufficient reaction rate is not obtained, use of an acid catalyst is industrially advantageous [ reaction rate ]. As an acid catalyst, solid acids, such as various kinds of cation exchange resins besides the acid with common sulfuric acid, hydrochloric acid, phosphoric acid, acetic acid, Para toluenesulfonic acid, methanesulfon acid, etc., a silica alumina, a zeolite, and the activated clay, can also be used, and the sulfonic-acid type cation exchange resin is suitable especially from moderate acid strength and the ease of processing after a reaction especially.

[0035] About the amount of the above-mentioned catalyst used, although it changes with modalities of acid naturally used, if the example in the case of using a usual sulfonic-acid type cation exchange resin is given, the result with desirable using it in the domain of 0.1 - 10wt.% of a reaction solution will be given. 0. Reaction rate practically sufficient by under 1wt.% is not obtained in many cases. Moreover, when exceeding 10wt.% conversely, the load of a catalyst separation may increase, and the advantage on the parenchyma may decrease.

[0036] 20-200 degrees C of reaction temperature are usually 30-150 degrees C more preferably. When reaction rate with reaction temperature practically sufficient at less than 20 degrees C may not be obtained and it exceeds 200 degrees C conversely, it is easy to tend increase byproducts, such as a polymerization object. Reaction always sufficient within the limits of 30-150 degrees C advances.

[0037] the reaction format of the 2nd phase \*\*\*\*\* -- a batch process and continuous system -- it can carry out by any technique. Moreover, the so-called reaction distillation method made to react, making a catalyst live together in \*\*\*\* of a distillation apparatus, and making a product \*\*\*\* as described previously is also employable. Moreover, since the reaction in this 2nd phase is static reaction, although the dialdehyde (I) and dialdehyde screw acetal (IV) which were taught to the reaction are not converted

into a dialdehyde monochrome acetal (III) 100%, respectively, the dialdehyde (I) left behind after the reaction and a dialdehyde screw acetal (IV) cannot be overemphasized by that it can use as a reaction raw material again.

[0038]

[Example] Hereafter, an example explains this invention still concretely.

Putting in and agitating 1000g [ of the 50wt.% glutaraldehyde aqueous solutions ], and ethylene glycol 744g, and 30g (Amberlite IR[ by ORGANO CORP. ]- 124, an acid type) of cation exchange resins to the three-neck flask equipped with the [example 1] thermometer, the reflux capacitor, and the agitator, it heated by the oil bath, and the reaction liquid temperature was made into 90 degrees C, and was held as it was for 3 hours. The filtrate which carried out the cation exchange resin the \*\* exception was taught to the can of a ten step Oldershaw type distilling column, and was distilled by 80-160 degrees C of \*\*\*\*s, and the degree 300 of reduced pressure - 30Torr, and water and little ethylene glycol were made to \*\*\*\* from the reaction rough liquid after cooling. In 1089g (it is called A liquid) of can residual liquors, 899g of glutaraldehyde screw acetals was contained (analysis of a content is based on a gas chromatography.). the following -- the same . . 1000g of the 50wt.% glutaraldehyde aqueous solutions was taught to the can of a ten step Oldershaw type distilling column, and water and the 29g glutaraldehyde were made to \*\*\*\* by 130 degrees C of \*\*\*\*s, and degree of reduced pressure 400Torr. The glutaraldehyde contained in 469g (it is called B liquid) of the obtained can residual liquors was 459g, and moisture concentration was below 0.1wt.%. Putting in and agitating 1080g of A liquid equipped with the thermometer, the reflux capacitor, and the agitator obtained above by the three-neck flask, 465g of B liquid, and 26g (Amberlite IR[ by ORGANO CORP. ]- 124, an acid type) of cation exchange resins, it heated by the oil bath, and the reaction liquid temperature was made into 90 degrees C, and was held as it was for 3 hours. When vacuum distillation of the filtrate which carried out the cation exchange resin the \*\* exception was taught and carried out to the can of a ten step Oldershaw type distilling column from the reaction rough liquid after cooling, 237g of the fractions which contain a glutaraldehyde by the concentration of 82.2wt.% by 95-105 degrees C / 30Torr was obtained, and 674g of the product fractions which contain a glutaraldehyde monochrome acetal by the concentration of 94.5wt.% by 119-122 degrees C / 30Torr succeedingly was obtained. The concentration of the glutaraldehyde screw acetal in 628g of can residual liquors was 73.9wt.%. The yield of the glutaraldehyde monochrome acetal obtained in the product fraction on the basis of the glutaraldehyde used for the reaction of this example as a raw material was 44 mol %.

[0039] Putting in and agitating 2000g [ of the 50wt.% glutaraldehyde aqueous solutions ], and ethylene glycol 620g, and 45g (Amberlite IR[ by ORGANO CORP. ]- 124, an acid type) of cation exchange resins to the three-neck flask equipped with the [example 1 of comparison] thermometer, the reflux capacitor, and the agitator, it heated by the oil bath, and the reaction liquid temperature was made into 90 degrees C, and was held as it was for 3 hours. The filtrate which carried out the cation exchange resin the \*\* exception [ liquid / reaction rough / after cooling ] was taught to the can of a ten step Oldershaw type distilling column, and was distilled by 80-160 degrees C of \*\*\*\*s, and the degree 300 of reduced pressure - 30Torr, and 1560g (26.4% of glutaraldehyde concentration) of the distillates which consist of water and a glutaraldehyde was obtained. Then, 179g of the product fractions which contain a glutaraldehyde monochrome acetal by the concentration of 88.5wt.% by 173 degrees C of \*\*\*\*s and degree of reduced pressure 30Torr was obtained. In 875g of can residual liquors, 21g and 757g of glutaraldehyde screw acetals were contained for the glutaraldehyde monochrome acetal. The yield of the glutaraldehyde monochrome acetal obtained in the product fraction on the basis of the glutaraldehyde used as a raw material in this example of a comparison was 11 mol %.

[0040]

[Effect of the Invention] As explained to the detail above, it was enabled to manufacture a dialdehyde monochrome acetal (III) certainly and advantageously industrially by taking the reaction process of the 1st phase concerning this invention, and the 2nd phase.

[Translation done.]

L28 ANSWER 12 OF 70 HCAPLUS COPYRIGHT 2002 ACS

AN 1999:529143 HCAPLUS

DN 131:144592

TI Processes for producing dialdehyde monoacetals by catalytic transacetalization of dialdehyde diacetal with dialdehyde

IN Tanaka, Yasutaka; Uenakai, Hiroaki; Shimada, Giichi

PA Daicel Chemical Industries, Ltd., Japan

SO PCT Int. Appl. 34 pp.

CODEN: PIXXD2

DT Patent

LA Japanese

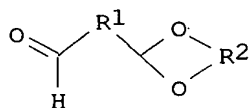
IC ICM C07D-317/26

ICS C07D-317/22

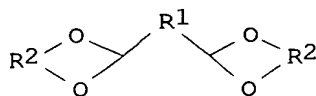
CC 28-5 (Heterocyclic Compounds (More Than One Hetero Atom))

FAN.CNT 1

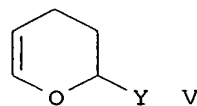
	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	WO--9941249	A1	19990819	1999WO-JP00692	19990217
	W: US				
	RW: AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE				
	JP--11228566	A2	19990824	1998JP-0050009	19980217
	JP2000038384	A2	20000208	1998JP-0223713	19980723
	JP--11302274	A2	19991102	1999JP-0038188	19990217
	EP---987261	A1	20000322	1999EP-0905217	19990217
	R: DE, FR, GB				
	US---6166225	A	20001226	1999US-0403215	19991015
PRAI	1998JP-0050008	A	19980217		
	1998JP-0050009	A	19980217		
	1998JP-0223713	A	19980723		
	1999WO-JP00692	W	19990217		
OS	CASREACT 131:144592; MARPAT 131:144592				
GI					



I



IV



V

AB An industrially advantageous process for producing a dialdehyde monoacetal (I; R1, R2 = hydrocarbon residue) from a dialdehyde of formula CHO-R1-CHO (II) and a diol of formula HO-R2-OH (III) is characterized by reacting the dialdehyde (II) with twice or more, on the molar basis, as much the diol (III) to give a dialdehyde bisacetal (IV) and then reacting this dialdehyde bisacetal (IV) with a dialdehyde (II). Also disclosed is a process for producing glutaraldehyde monoacetal by reacting 2-Y-3,4-dihydro-2H-pyran (V; Y = HO, alkoxy, aryloxy, aralkyloxy) with a diol, which is characterized by reacting in the second step glutaraldehyde formed as a byproduct with glutaraldehyde bisacetal formed as another byproduct to give glutaraldehyde monoacetal. Thus, 50 wt.% glutaraldehyde 1,000, ethylene glycol 744, and Amberlite IR-124 (catalyst) 30 g were placed in a flask and heated at 90° with stirring for 3 h, filtered, and distd. under reduced pressure at 300-30 Torr for distg. out H2O and a small quantity of ethylene glycol to give 1,089 g of the pot residue (liq. A) contg. 899 g glutaraldehyde monoethylene acetal (VI). To a distn. pot of a distn. tower was added 1,000 g 50 wt.% glutaraldehyde and distd. at 130° under reduced pressure of 400 Torr to distill out H2O and 29 g glutaraldehyde to give the pot residue (liq. B) (469 g) contg. 459 g glutaraldehyde and ≤0.1 wt.%. To a flask were added the liq. A 1,080, the liq. B 465, and Amberlite IR-124 (catalyst) 30 g, heated at 90° for 3 h, filtered, and distd. to give 237 g of a distn. fraction contg. 82.2 wt.% VI at 95-105° and

30 Torr and 674 g of a distn. fraction contg. 94.5 wt.% VI at 119-122° and 30 Torr, leaving the pot residue (628 g) contg. 73.9 wt.% glutaraldehyde bis(ethylene acetal). A total yield of VI in the distn. fraction was 44% based on glutaraldehyde.

ST dialdehyde monoacetal prepn; transacetalization dialdehyde diacetal

IT **Acetalization**

(transacetalization; prepn. of dialdehyde monoacetals by catalytic transacetalization of dialdehyde diacetal with dialdehyde)

IT 9050-96-8, Amberlite IR-124

RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)

(prepn. of dialdehyde monoacetals by catalytic transacetalization of dialdehyde diacetal with dialdehyde)

IT 6543-04-0P, Glutaraldehyde bis(ethylene acetal)

RL: IMF (Industrial manufacture); RCT (Reactant); SPN (Synthetic preparation); PREP (Preparation)

(prepn. of dialdehyde monoacetals by catalytic transacetalization of dialdehyde diacetal with dialdehyde)

IT **16776-90-2P**, Glutaraldehyde monoethylene acetal

RL: IMF (Industrial manufacture); SPN (Synthetic preparation); PREP (Preparation)

(prepn. of dialdehyde monoacetals by catalytic transacetalization of dialdehyde diacetal with dialdehyde)

IT 107-21-1, Ethylene glycol, reactions 111-30-8, Glutaraldehyde 4454-05-1

RL: RCT (Reactant)

(prepn. of dialdehyde monoacetals by catalytic transacetalization of dialdehyde diacetal with dialdehyde)

RE.CNT 5 THERE ARE 5 CITED REFERENCES AVAILABLE FOR THIS RECORD

RE

(1) BASF AG; JP-10-182540 A 1998 HCAPLUS

(2) Mitsubishi Chem Ind Ltd; EP----847976 A1 HCAPLUS

(3) Mitsubishi Chem Ind Ltd; JP--48-39416 A 1973

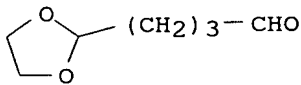
(4) Mitsubishi Chem Ind Ltd; JP--48-61477 A 1973

(5) Mitsubishi Chem Ind Ltd; JP--49-35383 A 1974

RN **16776-90-2**

CN 1,3-Dioxolane-2-butanal (9CI)

MF C7 H12 O3



RN **111-30-8**

CN Pentanedial (9CI)

MF C5 H8 O2

CI COM

OHC-(CH2)3-CHO



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☒ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**